

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-195551

(P2003-195551A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| G 0 3 G 9/08 | | G 0 3 G 9/08 | 2 H 0 0 5 |
| 5/00 | 1 0 1 | 5/00 | 1 0 1 2 H 0 3 5 |
| 5/10 | | 5/10 | B 2 H 0 6 8 |
| 21/00 | 3 5 0 | 21/00 | 3 5 0 |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-390862(P2001-390862)

(22) 出願日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 友寄 景之

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA15 EA05 EA10

2H035 CA07 CB02 CB03

2H068 AA54 AA58 EA07

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は上記問題を解決し、形状因子や粒度分布を制御し、小粒径化されたトナーを用いて、十分に高画質の電子写真画像を提供できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【解決手段】 円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像をトナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像をトナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を形状係数1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子を65個数%以上含有するトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を角がないトナー粒子を50個数%以上含有するトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、トナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、トナー粒子の個数変動係数が27%以下のトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 前記円筒状電子写真感光体が円筒状基体の内径に保持部材を挿入押圧し、且つ内部より把持した円筒状基体を、外径基準でインロー加工した後、円筒状基体の両端を把持手段で把持して、前記インロー加工部の内径基準で基体表面の切削加工を行った円筒状基体上に感光層を形成して、作製されたことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機やプリンター等に用いられる画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の画像形成方法は近年のデジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流と成ってきている。デジタル方式の画像形成方法は400dpi(1インチ=2.54cm当たりのドット数)等の1画素の小さなドット画像を顕像化することを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。特に、近年では複写機の小型化、高解像度化、フルカラー化の要望や

2

プリンターの場合は解像度の向上が強まっており、高解像度などの高精度の要求される場合には、より一層の高画質技術が要求されている。

【0003】このような高画質化の要求に対して、トナーの形状因子や粒度分布を制御し、トナーを小粒径化する研究が進められている。トナーの形状分布や粒度分布をシャープし、トナーを小粒径化することにより、解像力の向上、微細な階調表現力の向上等により高画質化が実現使用とする開発がなされている。しかしながら小粒径トナーを用いた高画質化は当初予想した程には効果が上がらず、却って小粒径トナーを用いたことによる問題が生ずことがある。クリーニングにおける問題は一つであり、トナーの小粒径化によりトナーの感光体への付着力が見かけ上大きくなって、クリーニングが困難になるという問題がある。特に、小粒径トナーを作るのに有効な方法である造粒重合法により作られたトナーは、小粒径であるに加えて粒子が球形に近いものとなるために、クリーニングブレードで感光体をクリーニングするクリーニング工程において、トナーが感光体とクリーニングブレードのエッジの間を通り抜けるいわゆる「スリヌケ」が生じてクリーニング不良となる傾向が強い。

【0004】かかる問題を解決するために、電子写真画像形成装置を構成するプロセス手段の精度を向上させることが重要になる。特に、感光体表面と現像器、転写器、クリーナなどとの間の位置関係をより厳密に構成することが要求されている。これらの位置規定が本来の位置からずれると、以下に示すような画像欠陥が発生しやすい。

【0005】即ち、

①感光体と露光器の位置ズレはレーザ光の露光焦点が甘くなり、解像度低下の原因となる。

【0006】②感光体と現像器の位置(Ds d)の位置ズレは、カブリの発生、画像濃度の低下、解像度の低下の原因となる。

【0007】③感光体と転写装置の位置ズレは転写画像にかすれやつぶれ等といった画質低下の原因となる。

【0008】④感光体とクリーニングブレードの位置ズレはブレード圧の変化を伴い、クリーニング不良や、感光体の耐久性の劣化の原因となる。

【0009】上記の如く、感光体とその周辺の画像形成部材の位置関係のズレは電子写真画像の画質に大きな影響をもたらし、この位置関係を決定する要因の1つが感光体の位置精度であることは想像に難くないことがわかる。そして、感光体を円筒状基体を用いて作製する場合は該円筒状基体の円筒度がこれらの位置関係の精度を規定する重要な因子であることが判明した。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記問題を解決し、形状因子や粒度分布を制御し、小粒径化さ

(3)

3

れたトナーを用いて、十分に高画質の電子写真画像を提供できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した電子写真画像の高画質化の要求に対して、トナーの形状因子や粒度分布と円筒状基体を用いた感光体の画像形成装置の位置精度との関係の重要性に着目し検討を続けた結果、成されたものである。

【0012】本発明者等は、前記問題を解決するために検討を重ねた結果、以下の構成のいずれかをとることにより本発明の目的を達成出来ることを見出した。

【0013】即ち、

1. 円筒度 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像をトナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することとを特徴とする画像形成方法。

【0014】2. 円筒度 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を形状係数1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子を65個数%以上含有するトナーを用いた現像剤により現像することとを特徴とする画像形成方法。

【0015】3. 円筒度 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を角がないトナー粒子を50個数%以上含有するトナーを用いた現像剤により現像することとを特徴とする画像形成方法。

【0016】4. 円筒度 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であるトナーを用いた現像剤により現像することとを特徴とする画像形成方法。

【0017】5. 円筒度 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、トナー粒子の個数変動係数が27%以下のトナーを用いた現像剤により現像することとを特徴とする画像形成方法。

【0018】6. 前記円筒状電子写真感光体が円筒状基体の内径に保持部材を挿入押圧し、且つ内部より把持した円筒状基体を、外径基準でインロー加工した後、円筒状基体の両端を把持手段で把持して、前記インロー加工部の内径基準で基体表面の切削加工を行った円筒状基体上に感光層を形成して、作製されたことを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0019】7. 前記1～6のいずれか1項に記載の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の円筒度とは、JIS規格 (B0621-1984) によ

4

る。即ち、円筒基体を2つの同軸の幾何学的円筒で挟んだとき、同軸2円筒の間隔が最小となる位置の半径の差で表し、本発明では該半径の差を μm で表す。

【0021】本発明の円筒状電子写真感光体 (以下、電子写真感光体又は感光体とも云う) の円筒度は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $7 \sim 30 \mu\text{m}$ 、更には $7 \sim 27 \mu\text{m}$ が良い。 $40 \mu\text{m}$ より大きいと上記①～④のような悪い結果を生じる。 $5 \mu\text{m}$ より小さくすると、収率が悪くなりコスト的に不利となる。但し、前記電子写真感光体の円筒度は、実質的に画像形成を行う領域の円筒度を意味し、画像形成を行わない両端の感光層膜厚の変動領域は除く。

【0022】本発明の円筒度の測定方法は円筒状基体の両端10mmの2点、中心部、両端と中心部の間を3等分した点の4点、計7点の真円度を測定し求める。測定器は非接触万能ロール径測定機 (株) ミットヨ製を用いた。

【0023】本発明のインロー加工とは円筒状基体の内部を切削加工し、基体内面に段差 (部材を取り付ける等のため) 等の加工面を形成する加工を意味し、例えば、円筒状基体を回転させながら、切削バイトを当接し、送り移動し加工する。

【0024】本発明のインロー加工は円筒状基体の両端にフランジを取り付ける段差を形成することを主たる目的にしているので、円筒状基体の両端に基体軸方向長さ $d\text{mm}$ の段差 (本発明のインロー長さ) を形成する。本発明では円筒状基体長さ (軸方向) を $L\text{mm}$ 、保持部材の長さ (軸方向) を $D\text{mm}$ とすると、保持部材の長さ D は下記の範囲にあることが好ましい。

【0025】 $1/2 \times L \leq D < L - 2d$

D が $1/2 \times L$ より小さいと、インロー加工の時に、基体両端が独楽状に振れやすく、加工精度が劣化しやすい。 D が $L - 2d$ 以上になると、インロー加工部の空間が十分でなく、加工作業が困難となる。

【0026】本発明の保持部材とはインロー加工等の円筒状基体の加工時に、振動を抑制し、基体の形状変形を防止するために、円筒状基体内径に挿入圧接する部材を云う。

【0027】本発明の外径基準とは円筒状基体の外表面円筒の中心軸を基準軸とすることを云う。

【0028】本発明のインロー加工部の内径基準とはインロー加工で形成された円筒内径の中心軸を基準軸とすることを云う。

【0029】

〔発明の実施の形態〕以下、図面を用いて、本発明を感光体を詳細に説明する。

【0030】図1は本発明による電子写真感光体10の概略正面図で、円筒状基体11と、その両側開口部である端部12、13に設けられたフランジ14、15からなり、円筒状基体11の表面には感光層16が形成され

(4)

5

ている。また、電子写真感光体10の中心にはシャフト17が円筒状基体11の軸Cと一致するように配設され、電子写真感光体10を回転可能なものとしている。

【0031】円筒状基体11は、アルミニウムもしくはアルミニウム系合金などの導電性金属で形成したものが用いられ、内部が中空の円筒状に加工されている。例えばアルミニウム系合金を用いた場合には、延伸加工および/または切削加工を施すことで円筒状とされる。

【0032】フランジ14、15は、円筒状基体11の両端部内面に嵌合して円筒状基体11を円柱状のものにする円盤状とされ、その中心には孔18が形成されている。また、一方のフランジ14にはその外周に歯車14aが形成されており、電子写真感光体10の回転を制御し得るものとしている。

【0033】シャフト17は、断面が正方形等の矩形形状、十字状、円状等とした金属、プラスチック等を用いた棒状のものとされ、湾曲等の変形が少ない材料が用いられる。また、シャフト17はフランジ14、15に形成された孔18を通して固定され、これにより電子写真感光体10の回転を支える軸となる。

【0034】感光層16は、有機光導電体(OPC)感光層などの光電効果を有する光導電物質からなる。

【0035】本発明の電子写真感光体を作製する為には、まず前記円筒状基体11の円筒度を5~40 μ mに作製することが必要である。

【0036】図2は、本発明にかかる円筒状基体の製造工程について説明するために(a)、(b)の工程順に示したものである。まず最初に図2(a)に示すような中空円筒状の円筒状基体11を準備する。円筒状基体11としては、例えば延伸加工により肉厚が2mmで外径が100mm ϕ としたアルミニウム合金を用いることができる。

【0037】図2(a)は基体内部に保持部材3を挿入させ、インロー加工として切削バイトで加工している図である。端部には内側に段差を設けるようにインロー加工を施す。この箇所においては、外径は変わらないものの段差分だけ肉厚を薄くして内径を大きくした薄肉部(インロー加工部)12a、13aが形成される。

【0038】本発明ではこのインロー加工に際して、円筒状基体を保持部材と圧力可変手段4により、内部より把持して、該保持部材を貫通する中心軸19の周りにモーター20、21により円筒状基体を回転駆動させて、旋削刀具22を基体内部に当接し、インロー加工を行う。即ち、円筒状基体を内部より把持することにより、該表面を傷つけないようにすることを特徴とする。

【0039】次に、該インロー加工された円筒状基体を用いて該表面の切削加工を行う。即ち、図2(b)は前記インロー加工により形成された内径を持つ円筒状基体の両端のインロー部を握持用爪23の開閉に無摺動式開閉チャック(藤井精密工業株式会社製、エアーバルーン

6

チャック、クラフトグラフィー、ダイナミックツール株式会社製ダイアフラムチャック)24、25を用いて握持し、インロー加工部の内径基準で基体表面を切削加工している図である。

【0040】以上のような円筒状基体の加工方法を採用することにより、外径円筒度が5~40 μ mの電子写真感光体用円筒状基体を作製することができる。26は切削刃具である。

【0041】前記保持部材としては、インロー加工時の振動を抑制し、形状を保持するために、強度の強い剛性部材の場合が好ましい。該剛性部材としては、ステンレス、真鍮等の金属やセラミックス等が良い。又、該保持部材には接触圧力可変手段等が装備されているものが多い。以下、該剛性部材を円筒状基体の内径に挿入押圧する方法について説明する。

【0042】図3(a)は保持部材3の斜視図である。図3(b)は保持部材の圧力可変手段4を示す断面図である。3-1~3-8は各々断面が扇型をした保持部材の部品であり、各部品が図示されていない緩い連結、例えばバネで結合されて、保持部材全体を構成し、保持部材の外周は円筒状基体内面に接触するよう円筒状を形成している。保持部材の中心部は図3(b)に示すように圧力可変手段4として、テーバーの付いた中心棒4-1が出し入れ出来るような環を形成している。図3(b)に示すように中心棒4-1を挿入することにより、保持部材は外側に拡がり、円筒状基体を押圧しながら保持する事になる。押圧したときの圧力の調整はこの中心棒4-1の挿入深さで調整される。

【0043】保持部材としては上記剛性部材の代わりに、硬質ウレタン、ゴム等の弾性部材を用いることも可能である。

【0044】又、上記中心棒4-1は保持部材を貫通する中心軸19を有し、この中心軸の周りに円筒状基体を回転駆動させてインロー加工を行う。

【0045】次に、基体を洗浄後、図4に示すように、円筒状基体11の外側表面に感光層16を塗布形成する。

【0046】次に、感光層が形成された円筒状基体にはフランジ14、15が取り付けられる。フランジ14、15は円盤状とされ、円筒状基体11の外径と略等しい外径を有し、円筒状基体11に取り付けられて蓋となる外側部分と、それよりも外径の小さな内側部分とからなり、その中心には孔18が形成されている。外径の小さな内側部分は、その外径が前記インロー加工で形成された薄肉部12a、13aの内径と等しいか若しくは若干大きなものとされている。フランジ14、15の外径の小さな内側部分は円筒状基体11の薄肉部12a、13aに嵌合する。これにより円筒状基体11の端部にフランジ14、15が蓋をするように固定される。このとき、フランジ14、15を取り付けた状態において、円

(5)

7

筒状基体11の軸Cを中心とした円筒度が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、一方のフランジ14の外周部分には歯車14aが形成されている。また、フランジの中央部にはシャフトを固定するための孔18が設けられている。

【0047】次に、本発明の電子写真感光体の感光体構成について記載する。本発明の円筒状基体を用いた感光体としてはセレンやアモルファスシリコン等を用いた無機感光体にも適用できるが、コストや環境適性から有機電子写真感光体（有機感光体とも云う）に適用することが好ましい。本発明において、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要な不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能のいずれか一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0048】有機感光体の層構成は、特に限定はないが、電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層（電荷発生と電荷輸送の機能を同一層に有する層）等の感光層とその上に保護層を塗設した構成をとるのが好ましい。

【0049】円筒状基体

本発明の円筒状基体の材質としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラムが好ましい。円筒状基体としては常温で比抵抗 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。

【0050】中間層

本発明においては導電性円筒状基体と感光層の間に、バリアー機能を備えた中間層を設けることもできる。

【0051】本発明においては導電性支持体と前記感光層のとの接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層

（下引層も含む）を設けることもできる。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら下引き樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の膜厚は $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0052】又本発明に最も好ましく用いられる中間層はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜厚は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0053】感光層

本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層（CGL）と電荷輸送層（CTL）に分離した

8

構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取ることにより繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層（CGL）、その上に電荷輸送層（CTL）の構成をとることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体構成である。

10 【0054】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。

電荷発生層

電荷発生層には電荷発生物質（CGM）を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0055】電荷発生物質（CGM）としては公知の電荷発生物質（CGM）を用いることができる。例えばフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを用いることができる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCGMは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のCGMが挙げられる。例えばCu-K α 線に対するブラッグ角 2θ が 27.2° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン、同 2θ が 12.4° に最大ピークを有するベンゾイミダゾールペリレン等のCGMは繰り返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加小さくすることができる。

30 【0056】電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20～600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の膜厚は $0.01 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

40 【0057】電荷輸送層

電荷輸送層には電荷輸送物質（CTM）及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0058】電荷輸送物質（CTM）としては公知の電荷輸送物質（CTM）を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これら

(6)

9

の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高移動度で、且つ組み合わされるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5 (eV) 以下の特性を有するものであり、好ましくは0.25 (eV) 以下である。

【0059】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1 (理研計器社製) で測定される。

【0060】電荷輸送層 (CTL) に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0061】これらCTLのバインダーとして最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10~200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は10~40 μmが好ましい。

【0062】次に本発明の電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられる。特に円形量規制型塗布装置を用いると、下層の膜を極力溶解させないため、均一塗布加工を達成でき、円筒状基体の円筒度を維持した電子写真感光体を作製できる。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0063】次に、本発明のトナーについて説明する。本発明のトナーは、

- ①トナー粒子の形状係数の変動係数が1.6%以下、
- ②トナー粒子の形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上、
- ③角がないトナー粒子の割合が50個数%以上、
- ④トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下、
- ⑤トナー粒子の粒径をD (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上である。

【0064】即ち、本発明で用いられる現像剤中に含有されるトナーは、上記①~⑤の少なくとも1つ以上の条件を満たしたトナーを用いることが必要であるが、特に

10

上記①~⑤の全ての条件を満たしたトナーを用いることが最も好ましい。

【0065】以下、上記①~⑤のトナーについて説明する。トナーの形状係数 (= トナー粒子の形状係数) トナー粒子の形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0066】

形状係数 = ((最大径 / 2) ² × π) / 投影面積

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0067】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」 (日本電子社製) を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0068】本発明のトナーは、この形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上であり、好ましくは、70個数%以上である。

【0069】本発明では円筒度5~40 μmの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像をこの形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上含有する現像剤により現像することにより、解像度、クリーニング性が向上し、ハーフトーンムラの発生が防止された鮮鋭性の良好な電子写真画像が得られる。

【0070】円筒度が良好な円筒状電子写真感光体では一般にクリーニング不良が発生しやすく、この為、解像度の低下、ハーフトーンムラの発生が起きやすいが、該感光体上の潜像を形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上含有する現像剤により現像することにより、上記欠点を防止し、鮮鋭性の良好な電子写真画像を得ることができる。

【0071】この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、トナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、トナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.2~1.6にしたトナー粒子を調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調製する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.2~1.6に調整したトナー粒子を同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

【0072】上記方法の中では重合法トナーが製造方法として簡便である点と、粉碎トナーに比較して表面の均一性に優れる点等で好ましい。

【0073】トナーの形状係数の変動係数 (= トナー粒

(7)

11

子の形状係数の変動係数) 本発明のトナー粒子の「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

【0074】変動係数 = $[S/K] \times 100$ (%)

[式中、 S_1 は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、 K は形状係数の平均値を示す。] 本発明のトナーは、この形状係数の変動係数が16%以下であり、好ましくは14%以下である。

【0075】本発明では円筒度5~40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像をこの形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、解像度、クリーニング性が向上し、ハフトーンムラの発生が防止された鮮鋭性の良好な電子写真画像が得られる。

【0076】円筒度が良好な円筒状電子写真感光体では一般にクリーニング不良が発生しやすく、この為、解像度の低下、ハフトーンムラの発生が起きやすいが、該感光体上の潜像をトナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、上記欠点を防止し、鮮鋭性の良好な電子写真画像を得ることができる。

【0077】このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、本発明のトナーを構成する樹脂粒子(重合体粒子)を調製(重合)、当該樹脂粒子を融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子(着色粒子)の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

【0078】モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合体トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

【0079】モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000(東亜医用電子社製)を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0080】トナーの個数変動係数(=トナー粒子の個数変動係数) 本発明のトナー粒子の個数粒度分布および個数変動係数はコールターカウンターTAAあるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日科機製)、パーソナルコンピュータを接続して使用し

12

た。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては100 μ mのものを用いて、2 μ m以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。トナー粒子の「個数粒度分布における個数変動係数」は下記式から算出される。

【0081】

10 個数変動係数 = $[S/D_n] \times 100$ (%)

[式中、 S_2 は個数粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は個数平均粒径(μ m)を示す。] 本発明のトナー粒子の個数変動係数は27%以下であり、好ましくは25%以下である。

【0082】本発明では円筒度5~40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像をトナー粒子の個数変動係数は27%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、解像度、クリーニング性が向上し、ハフトーンムラの発生が防止された鮮鋭性の良好な電子写真画像が得られる。

【0083】円筒度が良好な円筒状電子写真感光体では一般にクリーニング不良が発生しやすく、この為、解像度の低下、ハフトーンムラの発生が起きやすいが、該感光体上の潜像をトナー粒子の個数変動係数は27%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、上記欠点を防止し、鮮鋭性の良好な電子写真画像を得ることができる。

【0084】本発明のトナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0085】特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を27%以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させることが必要である。すなわち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【0086】角がないトナー粒子の割合
本発明のトナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが必要とさ

(8)

13

れ、この割合が70個数%以上であることが好ましい。

【0087】本発明のトナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが好ましく、更に好ましくは70個数%以上とされる。

【0088】本発明では円筒度5～40 μm の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、解像度、クリーニング性が向上し、ハーフトーンムラの発生が防止された鮮鋭性の良好な電子写真画像が得られる。

【0089】円筒度が良好な円筒状電子写真感光体では一般にクリーニング不良が発生しやすく、この為、解像度の低下、ハーフトーンムラの発生が起きやすいが、該感光体上の潜像を角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、上記欠点を防止し、鮮鋭性の良好な電子写真画像を得ることができる。

【0090】ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図7(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとするときに、半径(L/10)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみださない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図7(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0091】角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15、000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0092】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0093】また、樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーにおいては、融着停止段階では融着粒子表面には多くの凹凸があり、表面は平滑でないが、形状制御工程での温度、攪拌翼の回転数および

14

攪拌時間等の条件を適当なものとすることによって、角がないトナーが得られる。これらの条件は、樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面は滑らかとなり、角がないトナーが形成できる。

【0094】トナー粒子の粒径

本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で3～8 μm のものが好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。

【0095】個数平均粒径が3～8 μm であることにより、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0096】本発明のトナーは、トナー粒子の粒径をD(μm)とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であるトナーである。

【0097】本発明では円筒度5～40 μm の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を相対度数(m_1)と相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、解像度、クリーニング性が向上し、ハーフトーンムラの発生が防止された鮮鋭性の良好な電子写真画像が得られる。

【0098】円筒度が良好な円筒状電子写真感光体では一般にクリーニング不良が発生しやすく、この為、解像度の低下、ハーフトーンムラの発生が起きやすいが、該感光体上の潜像を相対度数(m_1)と相対度数(m_2)との和(M)が70%以上の粒度分布がシャープなトナーを用いた現像剤により現像することにより、選択現像の発生を確実に抑制でき、上記欠点を防止し、鮮鋭性の良好な電子写真画像を得ることができる。

【0099】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D:個々のトナー粒子の粒径)を0.23間隔で複数の階級(0～0.23:0.23～0.46:0.46～0.69:0.69～0.92:0.92～1.15:1.15～1.38:1.38～1.61:1.61～1.84:1.84～2.07:2.07～2.30:2.30～2.53:2.53～2.76...)に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/0ユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュー

(9)

15

タにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

〔測定条件〕

(1) アパーチャー：100 μ m

(2) サンプル調製法：電解液〔ISOTON R-1 1 (コールターサイエンティフィックジャパン社製)〕50～100mlに界面活性剤(中性洗剤)を適量加えて攪拌し、これに測定試料10～20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0100】トナーの製造方法本発明のトナーは、少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーであることが好ましく、また、少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させて得られるトナーであることが好ましい。以下、本発明のトナーを製造する方法について詳細に説明する。

【0101】本発明のトナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中(水系媒体中)にて単量体を乳化重合して微粒の重合体粒子(樹脂粒子)を調製し、その後に、有機溶媒、凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を会合する方法で製造することができる。ここで「会合」とは、前記樹脂粒子が複数個融着することをいい、当該樹脂粒子と他の粒子(例えば着色剤粒子)とが融着する場合も含むものとする。

【0102】本発明のトナーを製造する方法の一例を示せば、重合性単量体中に着色剤や必要に応じて離型剤、荷電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置(攪拌装置)へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調製する。

【0103】なお、本発明でいうところの「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0104】また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤

16

を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

10 【0105】樹脂を構成する重合性単量体として使用されるものは、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、
20 メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、
30 アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、
40 N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせで使用することができる。

【0106】また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせる用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、

(10)

17

マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0107】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0108】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油性重合開始剤を用いることができる。この油性重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2-ビス(4, 4-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス(*t*-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げることができる。

【0109】また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0110】分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を挙げることができる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキシド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されている

18

ものを分散安定剤として使用することができる。

【0111】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20~90℃のものが好ましく、軟化点が80~220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1000~100000、重量平均分子量(Mw)で2000~1000000のものが好ましい。さらに、分子量分布として、Mw/Mnが1.5~100、特に1.8~70のものが好ましい。

【0112】前記樹脂粒子を水系媒体中で会合させる際に使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等が挙げられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。

【0113】これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学17, 601 (1960) 日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ (ゼータ) 電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0114】本発明の凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、さらに好ましくは、1.5倍以上添加することがよい。

【0115】凝集剤と共に使用される「水に対して無限溶解する溶媒」としては、形成される樹脂を溶解させないものが選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

【0116】この水に対して無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1~1

(11)

19

00体積%が好ましい。

【0117】なお、粒子形状を均一化させるためには、着色粒子を調製し、濾過した後に粒子に対して10質量%以上の水が存在したスラリーを流動乾燥させることが好ましいが、この際、特に重合体中に極性基を有するものが好ましい。この理由としては、極性基が存在している重合体に対して、存在している水が多少膨潤する効果を発揮するために、形状の均一化が特に図られやすいからであると考えられる。

【0118】本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、上記樹脂と着色剤を主成分とするトナー粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0119】本発明のトナーに使用する着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガーン銅ーアルミニウム、マンガーン銅ー錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。

【0120】染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC. I. ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C. I. ピグメントオレンジ31、同43、C. I. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10~200nm程度が好ましい。

【0121】着色剤の添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加することで凝集させる段階で添加し重合体を着色する方法や、単量体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合し、着色粒子とする方法等を使用することができ、なお、着色剤は重合体を調製する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻

20

害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0122】さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量=1500~9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。

【0123】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシ化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0124】なお、これら荷電制御剤や定着性改良剤の粒子は、分散した状態で数平均一次粒子径が10~50.0nm程度とすることが好ましい。

【0125】本発明のトナーでは、外添剤として無機微粒子や有機微粒子などの微粒子を添加して使用することでより効果を発揮することができる。この理由としては、外添剤の埋没や脱離を効果的に抑制することができるため、その効果が顕著にでるものと推定される。

【0126】この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はジランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェットビリティーとして40~95のものが好ましい。メタノールウェットビリティーとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているビュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa(ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0127】疎水化度 = $(a / (a + 50)) \times 100$
この外添剤の添加量としては、トナー中に0.1~5.0質量%、好ましくは0.5~4.0質量%である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0128】いわゆる重合性単量体中に着色剤などのトナー構成成分を分散あるいは溶解したものを水系媒体中に懸濁し、ついで重合せしめてトナーを得る懸濁重合法トナーでは、重合反応を行う反応容器中での媒体の流れを制御することによりトナー粒子の形状を制御することができる。すなわち、形状係数が1.2以上の形状を有するトナー粒子を多く形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを乱流とし、重合が進行して懸濁状態で水系媒体中に存在している油滴が次第に高分子化することで油滴が柔らかい粒子となった時点で、粒子の衝突を

(12)

21

行うことで粒子の合一を促進させ、形状が不定形となった粒子が得られる。また、形状係数が1.2より小さいほぼ球形のトナー粒子を形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを層流として、粒子の衝突を避けることによりほぼ球形の粒子が得られる。この方法により、トナー形状の分布を本発明の範囲内に制御できるものである。

【0129】次に、重合トナーの製造に好ましく用いられる反応装置について説明する。図8および図9は、それぞれ、重合トナー反応装置の一例を示す斜視図および断面図である。図8および図9に示す反応装置において、熱交換用のジャケット1jを外周部に装着した縦型円筒状の攪拌槽2j内の中心部に回転軸3jを垂設し、該回転軸3jに攪拌槽2jの底面に近接させて配設された下段の攪拌翼40jと、より上段に配設された攪拌翼50jとが設けられている。上段の攪拌翼50jは、下段に位置する攪拌翼40jに対して回転方向に先行した交差角 α をもって配設されている。本発明のトナーを製造する場合において、交差角 α は90度(°)未満であることが好ましい。この交差角 α の下限は特に限定されるものではないが、5°程度以上であることが好ましく、更に、好ましくは10°以上である。なお、三段構成の攪拌翼を設ける場合には、それぞれ隣接している攪拌翼間で交差角 α が90度未満であることが好ましい。

【0130】このような構成とすることで、上段に配設されている攪拌翼50jによりまず媒体が攪拌され、下側への流れが形成される。ついで、下段に配設された攪拌翼40jにより、上段の攪拌翼50jで形成された流れがさらに下方へ加速されるとともにこの攪拌翼50j自体でも下方への流れが別途形成され、全体として流れが加速されて進行するものと推定される。この結果、乱流として形成された大きなズリ応力を有する流域が形成されるために、得られるトナー粒子の形状を制御できるものと推定される。

【0131】なお、図8および図9中、矢印は回転方向を示し、7jは上部材料投入口、8jは下部材料投入口、9jは攪拌を有効にするための乱流形成部材である。

【0132】ここにおいて攪拌翼の形状については、特に限定はないが、方形板状のもの、翼の一部に切り欠きのあるもの、中央部に一つ以上の中孔部分、いわゆるスリットがあるものなどを使用することができる。これらの具体例を図10に記載する。図10(a)に示す攪拌翼5aは中孔部のないもの、同図(b)に示す攪拌翼5bは中央に大きな中孔部6bがあるもの、同図(c)に示す攪拌翼5cは横長の中孔部6c(スリット)があるもの、同図(d)に示す攪拌翼5dは縦長の中孔部6d(スリット)があるものである。また、三段構成の攪拌翼を設ける場合において、上段の攪拌翼に形成される中孔部と、下段の攪拌翼に形成される中孔部とは異なるも

22

のであっても、同一のものであってもよい。

【0133】なお、上記の構成を有する上段と下段の攪拌翼の間隙は特に限定されるものではないが、少なくとも攪拌翼の間に間隙を有していることが好ましい。この理由としては明確ではないが、その間隙を通じて媒体の流れが形成されるため、攪拌効率が向上するものと考えられる。但し、間隙としては、静置状態での液面高さに対して0.5~50%の幅、好ましくは1~30%の幅である。

【0134】さらに、攪拌翼の大きさは特に限定されるものではないが、全攪拌翼の高さの総和が静置状態での液面高さの50%~100%、好ましくは60%~95%である。

【0135】一方、樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させる重合法トナーでは、融着段階での反応容器内の媒体の流れおよび温度分布を制御することで、さらには融着後の形状制御工程において加熱温度、攪拌回転数、時間を制御することで、トナー全体の形状分布および形状を任意に変化させることができる。

【0136】すなわち、樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーでは、反応装置内の流れを層流とし、内部の温度分布を均一化することができる攪拌翼および攪拌槽を使用して、融着工程および形状制御工程での温度、回転数、時間を制御することにより、所期の形状係数および均一な形状分布を有するトナーを形成することができる。この理由は、層流を形成させた場で融着させると、凝集および融着が進行している粒子(会合あるいは凝集粒子)に強いストレスが加わらず、かつ流れが加速された層流においては攪拌槽内の温度分布が均一である結果、融着粒子の形状分布が均一になるからであると推定される。さらに、その後の形状制御工程での加熱、攪拌により融着粒子は徐々に球形化し、トナー粒子の形状を任意に制御できる。

【0137】樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーを製造する際に使用される攪拌槽としては、前述の懸濁重合法と同様のものが使用できる。この場合、攪拌槽内には乱流を形成させるような邪魔板等の障害物を設けないことが必要である。

【0138】この攪拌翼の形状についても、層流を形成させ、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、図10(c)に示した方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有していてもよい。

【0139】本発明のトナーは、例えば磁性体含有させて一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合等が考えられ、いずれも好適に使用することができるが、本発明ではキャリアと混合して使用する二成分現像剤として使用することが好ましい。

(13)

23

【0140】次に、本発明の画像形成装置について説明する。図5は本発明の画像形成装置の一例の断面図である。

【0141】図5に於いて50は像担持体である感光体ドラム（感光体）で、有機感光層をドラム上に塗布し、その上に本発明の樹脂層を塗設した感光体で、接地されて時計方向に駆動回転される。52はスコトロンの帯電器（帯電手段）で、感光体ドラム50周面に対し一様な帯電をコロナ放電によって与えられる。この帯電器52による帯電に先だって、前画像形成での感光体の履歴をなくすために発光ダイオード等を用いた帯電前露光部51による露光を行って感光体周面の除電をしてもよい。

【0142】感光体への一様な帯電の後、像露光手段としての像露光器53により画像信号に基づいた像露光が行われる。この図の像露光器53は図示しないレーザーダイオードを露光光源とする。回転するポリゴンミラー531、fθレンズ等を経て反射ミラー532により光路を曲げられた光により感光体ドラム上の走査がなされ、静電潜像が形成される。

【0143】ここで本発明の反転現像プロセスとは帯電器52により、感光体表面を一様に帯電し、像露光が行われた領域、即ち感光体の露光部電位（露光部領域）を現像工程（手段）により、顕像化する画像形成方法である。一方未露光部電位は現像スリーブ541に印加される現像バイアス電位により現像されない。

【0144】その静電潜像は次いで現像手段としての現像器54で現像される。感光体ドラム50周縁にはトナーとキャリアとから成る現像剤を内蔵した現像器54が設けられていて、マグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ541によって現像が行われる。現像器54内部は現像剤攪拌搬送部材544、543、搬送量規制部材542等から構成されており、現像剤は攪拌、搬送されて現像スリーブに供給されるが、その供給量は該搬送量規制部材により制御される。該現像剤の搬送量は適用される有機電子写真感光体の線速及び現像剤比重によっても異なるが、一般的には20～200mg/cm²の範囲である。

【0145】現像剤は、例えば前述のフェライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアと、前述のスチレンアクリル系樹脂を主材料としてカーボンブラック等の着色剤と荷電制御剤と本発明の低分子量ポリオレフィンからなる着色粒子に、シリカ、酸化チタン等を外添したトナーとからなるもので、現像剤は搬送量規制部材によって層厚を規制されて現像域へと搬送され、現像が行われる。この時通常は感光体ドラム50と現像スリーブ541の間に直流バイアス、必要に応じて交流バイアス電圧をかけて現像が行われる。また、現像剤は感光体に対して接触あるいは非接触の状態

24

を図5のように現像位置上部に設けて行う。

【0146】記録紙Pは画像形成後、転写のタイミングの整った時点で給紙ローラー57の回転作動により転写域へと給紙される。

【0147】転写域においては転写のタイミングに同期して感光体ドラム50の周面の転写電極（転写手段：転写器）58が作動し、給紙された記録紙Pを挟着して転写される。

【0148】次いで記録紙Pは転写電極とほぼ同時に作動状態とされた分離電極（分離器）59によって除電がなされ、感光体ドラム50の周面により分離して定着装置60に搬送され、熱ローラー601と圧着ローラー602の加熱、加圧によってトナーを溶着したのち排紙ローラー61を介して装置外部に排出される。なお前記の転写電極58及び分離電極59は記録紙Pの通過後感光体ドラム50の周面より退避離間して次なるトナー像の形成に備える。図5では転写電極58にコロトロンの転写帯電極を用いている。転写電極の設定条件としては、感光体のプロセススピード（周速）等により異なり一概に規定することはできないが、例えば、転写電流としては+100～+400μA、転写電圧としては+500～+2000Vを設定値とすることができる。

【0149】一方記録紙Pを分離した後の感光体ドラム50は、クリーニング器（クリーニング手段）62のブレード621の圧接により残留トナーを除去・清掃し、再び帯電前露光部51による除電と帯電器52による帯電を受けて次なる画像形成のプロセスに入る。

【0150】尚、70は感光体、帯電器、転写器、分離器及びクリーニング器が一体化されている着脱可能なプロセスカートリッジである。

【0151】本発明の有機電子写真感光体は電子写真複写機、レーザープリンター、LEDプリンター及び液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適応するが、更に、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用することができる。

【0152】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載するが、以下の実施例に限定されるものではない。

【0153】円筒状基体の作製

1. 基体加工方法

a. 円筒状基体A-1の加工

引き抜き加工で形成された厚さ2.00mmのアルミニウム合金からなる円筒状基体（長さL=344mm、直径φ（外径）=100mm）に図3の接触圧力可変手段3-8を使用し、長さD=300mm（0.84×L）のステンレスの保持部材を円筒状基体内径に押圧保持し、外径基準で直径φ=98.40mm、長さd=8mmのインロー加工を行った（インロー加工はエグロ社製、精密CNC両端加工機BSを使用）。

(14)

25

【0154】その後、上記円筒状基体の両端を前記無摺動式開閉チャックを用いて把持して、インロー加工部の内径基準で基体表面を切削加工した（切削加工機は昌運工作所製SPA-5を使用）。加工後の円筒状基体A-1は表面十点粗さRzは0.7 μm、円筒度は8 μmであった。

【0155】表面十点粗さRzの定義と測定法
本発明のRzはJIS B 0601-1982に記載の基準長0.25 mmの値を意味する。即ち、基準長0.25 mmの距離間で上位から5つの山頂の平均高さ、下

【0156】上記では、粗さRzを表面粗さ計（小坂研究所社製 Surfcoorder SE-30H）で測定した。但し、誤差範囲内で同一の結果を生じる測定器であれば、他の測定器を用いても良い。

【0157】b. 円筒状基体A-2の加工
円筒状基体A-1の加工において、D=214 mm（0.60×L）以外は同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体A-2は表面十点粗さRzは0.7 μm、円筒度は2.5 μmであった。

【0158】c. 円筒状基体A-3の加工
円筒状基体A-1の加工において、D=143 mm（0.40×L）以外は同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体A-3は表面十

＊導電層（PCL）組成液）

| | |
|----------|------|
| フェノール樹脂 | 160部 |
| 導電性酸化チタン | 200部 |
| メチルセロソルブ | 100部 |

下記中間層塗布液を調整した。この塗布液を上記導電層

上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚1.0 μmの中間層を形成した。30 【0163】

〈中間層（UCL）組成液〉

| | |
|---------------------------|-------|
| ポリアミド樹脂（アミランCM-8000：東レ社製） | 60部 |
| メタノール | 1600部 |
| 1-ブタノール | 400部 |

下記塗布組成液を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚0.2 μmの★

〈電荷発生層（CGL）組成液〉

| | |
|--|-------|
| Y型チタニルフタロシアニン | 60部 |
| シリコーン樹脂溶液（KR5240、15%キシレン-ブタノール溶液：信越化学社製） | 700部 |
| 2-ブタノン | 2000部 |

下記塗布組成液を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に特開昭58-189061号公報に記載の円形量規制型塗布装置で塗布し、膜厚20 μmの電荷輸送層を形成し、感光体☆

〈電荷輸送層（CTL）組成液〉

| | |
|--|------|
| 電荷輸送物質（N-（4-メチルフェニル）-N-（4-（β-フェニルスチリル）フェニル）-p-トリイジン） | 200部 |
| ビスフェノールZ型ポリカーボネート（ユーピロンZ300：三菱ガス化学社 | |

26

* 点粗さRzは0.7 μm、円筒度は35 μmであった。

【0159】d. 円筒状基体A-4の加工

円筒状基体A-1の加工において、D=332 mm

（0.93×L）以外は同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体A-4は表面十点粗さRzは0.7 μm、円筒度は28 μmであった。

【0160】e. 円筒状基体B-1の加工（外部把持（本発明外））

円筒状基体の内部に保持部材を挿入せず、外部より把持手段、即ち、図6（基体外部把持のインロー加工の例）に示す、固定V受け台30にセット後、押えV受け台31で、円筒状基体11外径を固定後、左右の回転駆動旋削刃具32にてインロー加工（例えばエグロ社製、精密CNC両端加工機UB-600を使用）を施した以外は円筒状基体A-1の加工と同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体B-1は表面十点粗さRzは0.7 μm、円筒度は45 μmであった。

【0161】2. 感光体の作製

下記記載の内「部」とは質量部を示す。

【0162】感光体1の作製

円筒状基体A-3を洗浄後、下記分散物を作製、塗布し、乾燥膜厚15 μmの導電層を形成した。

※成した。

★電荷発生層を形成した。

【0164】

☆1を作製した。この感光体の円筒度は35 μmであった。

【0165】

(15)

27
製)

1, 2-ジクロロエタン

感光体2の作製

円筒状基体A-4を洗浄後、下記中間層組成液を浸漬塗*

〈中間層 (UCL) 組成液〉

ジルコニウムキレート化合物 ZC-540 (松本製薬 (株)) 200部

シランカップリング剤 KBM-903 (信越化学 (株)) 100部

メタノール 700部

エタノール 300部

下記塗布組成液を混合し、サンドミルを用いて10時間 10※電荷発生層を形成した。

分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前 【0166】

記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚0.2μmの※

〈電荷発生層 (CGL) 組成液〉

Y型チタニルフタロシアン 60部

シリコーン樹脂溶液 (KR5240、15%キシレン-ブタノール溶液: 信越

化学社製) 700部

2-ブタノン 2000部

下記塗布組成液を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を

調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に前記円形

量規制型塗布装置で塗布し、膜厚20μmの電荷輸送層★20

★を形成し、感光体2を作製した。この感光体の円筒度は

29μmであった。

〈電荷輸送層 (CTL) 組成液〉

電荷輸送物質 (N-(4-メチルフェニル)-N-{4-(β-フェニルスチ
リル) フェニル}-p-トルイジン) 200部ビスフェノールZ型ポリカーボネート (ユーピロンZ300: 三菱ガス化学社
製) 300部

1, 2-ジクロロエタン 2000部

感光体3の作製

下記塗布組成液を混合し、溶解して保護層塗布組成物を

調製し、感光体2のCTL上に塗布した。

【0167】〈保護層 (OCL) 組成液〉メチルシロキ 30
サン単位80モル%、メチルフェニルシロキサン単位
20モル%からなるポリシロキサン樹脂10質量部にモ
レキュラーシーブ4Aを添加し、15時間静置し脱水処
理した。この樹脂をトルエン10質量部に溶解し、これ
にメチルトリメトキシシラン5質量部、ジブチル錫アセ
テート0.2質量部を加え均一な溶液にした。これにジ
ヒドロキシメチルトリフェニルアミン6質量部を加えて
混合し、この溶液を乾燥膜厚2μmの保護層として前記☆

☆円形量規制型塗布装置で塗布して、120℃、1時間の
加熱硬化を行い、感光体3を作製した。この感光体の円
筒度は30μmであった。

【0168】感光体4の作製

円筒状基体A-1を洗浄後、下記中間層組成液を浸漬塗
布法で塗布し、乾燥膜厚2μmの中間層を形成した。

【0169】〈中間層 (UCL) 組成液〉下記中間層分
散液を同じ混合溶媒にて二倍に希釈し、一夜静置後に濾
過 (フィルター: 日本ボール社製リジメッシュフィルタ
ー公称濾過精度: 5ミクロン、圧力: 5×10⁴Pa)
し、中間層組成液を作製した。

【0170】

中間層分散液

ポリアミド樹脂CM8000 (東レ社製) 1部

酸化チタンSMT500SAS (テイカ社製; 表面処理は、シリカ処理、アル
ミナ処理、及びメチルヒドロジェンポリシロキサン処理) 3.0部

メタノール 10部

分散機としてサンドミルで分散時間を10時間、パッチ
式にて分散して、中間層分散液を作製した。

◆漬塗布法で塗布し、前記中間層の上に乾燥膜厚0.3μ
mの電荷発生層を形成した。

【0171】下記組成液を混合し、サンドミルを用いて
分散し、電荷発生層組成液を調製した。この組成液を浸◆

【0172】

〈電荷発生層 (CGL) 組成液〉

Y型オキシチタニルフタロシアン (Cu-Kα特性X線によるX線回折の最
大ピーク角度が2θで27.3°) 20部

(16)

| | | | |
|---|---|----|------|
| 29 | ポリビニルブチラール (#6000-C、電気化学工業社製) | 30 | 10部 |
| | 酢酸t-ブチル | | 700部 |
| | 4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン | | 300部 |
| 下記組成液を混合し、溶解して電荷輸送層組成液を調製した。この組成液を前記電荷発生層の上に前記円形量規制型塗布装置で塗布し、膜厚24μmの電荷輸送層を形成し、感光体4を作製した。この感光体の円筒度は15μmであった。 | | | |
| *成し、感光体4を作製した。この感光体の円筒度は15μmであった。 | | | |
| (電荷輸送層 (CTL) 組成液) | | | |
| | 電荷輸送物質 (N-(4-メチルフェニル)-N-{4-(β-フェニルスチリル)フェニル}-p-トルイジン) | | 75部 |
| | ポリカーボネート樹脂「ユーピロン-Z300」(三菱ガス化学社製) | | 100部 |
| | 塩化メチレン | | 750部 |

感光体5の作製

円筒状基体A-1をA-2に代えた以外、感光体4と同様に感光体5を作製した。この感光体の円筒度は26μmであった。

【0173】感光体6の作製(比較例1)

円筒状基体A-1をB-1に代えた以外は感光体4と同様にし、感光体6を作製した。この感光体の円筒度は43μmであった。

【0174】トナー及び現像剤の作製

(トナー製造例1: 乳化重合会合法の例) n-ドデシル硫酸ナトリウム0.90kgと純水10.0リットルを入れ攪拌溶解した。この溶液に、リーガル330R(キャボット社製カーボンブラック)1.20kgを徐々に加え、1時間よく攪拌した後に、サンドグラインダー(媒体型分散機)を用いて、20時間連続分散した。このものを「着色剤分散液1」とする。

【0175】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.055kgとイオン交換水4.0リットルとからなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液A」とする。

【0176】ノニルフェノールポリエチレンオキサイド10モル付加物0.014kgとイオン交換水4.0リットルとからなる溶液を「ノニオン界面活性剤溶液B」とする。

【0177】過硫酸カリウム223.8gをイオン交換水12.0リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液C」とする。

【0178】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた容積100リットルのGL(グラスライニング)反応釜に、WAXエマルジョン(数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン: 数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度=29.9%)3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液A」全量と「ノニオン界面活性剤溶液B」全量とを入れ、攪拌を開始した。次いで、イオン交換水44.0リットルを加えた。

【0179】加熱を開始し、液温度が75℃になったところで、「開始剤溶液C」全量を滴下して加えた。その後、液温度を75℃±1℃に制御しながら、スチレン12.1kgとアクリル酸n-ブチル2.88kgとメタ

クリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン548gとを滴下しながら投入した。滴下終了後、液温度を80℃±1℃に上げて、6時間加熱攪拌を行った。ついで、液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止し、ポールフィルターで濾過してラテックスを得た。これを「ラテックス-A」とする。

【0180】なお、ラテックス-A中の樹脂粒子のガラス転移温度は57℃、軟化点は121℃、分子量分布は、重量平均分子量=1.27万、重量平均粒径は120nmであった。

【0181】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.055kgをイオン交換純水4.0リットルに溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液D」とする。

【0182】また、ノニルフェノールポリエチレンオキサイド10モル付加物0.014kgをイオン交換水4.0リットルに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液E」とする。

【0183】過硫酸カリウム(関東化学社製)200.7gをイオン交換水12.0リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液F」とする。

【0184】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、楕形パッフルを付けた100リットルのGL反応釜に、WAXエマルジョン(数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン: 数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度=29.9%)3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液D」全量と「ノニオン界面活性剤溶液E」全量とを入れ、攪拌を開始した。

【0185】次いで、イオン交換水44.0リットルを投入した。加熱を開始し、液温度が70℃になったところで、「開始剤溶液F」を添加した。ついで、スチレン11.0kgとアクリル酸n-ブチル4.00kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン9.02gとをあらかじめ混合した溶液を滴下した。滴下終了後、液温度を72℃±2℃に制御して、6時間加熱攪拌を行った。さらに、液温度を80℃±2℃に上げて、12時間加熱攪拌を行った。液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止した。ポールフィルターで濾過し、この濾液を「ラテックス-B」とする。

(17)

31

【0186】なお、ラテックス-B中の樹脂粒子のガラス転移温度は58℃、軟化点は132℃、分子量分布は、重量平均分子量=24.5万、重量平均粒径は110nmであった。

【0187】塩析剤としての塩化ナトリウム5.36kgをイオン交換水20.0リットルに溶解した溶液を「塩化ナトリウム溶液G」とする。

【0188】フッ素系ノニオン界面活性剤1.00gをイオン交換水1.00リットルに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液H」とする。

【0189】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、粒径および形状のモニタリング装置を付けた100リットルのSUS反応釜（図8に示した構成の反応装置、交差角 α は25°）に、上記で作製したラテックス-A=20.0kgとラテックス-B=5.2kgと着色剤分散液1=0.4kgとイオン交換水20.0kgとを入れ攪拌した。ついで、40℃に加温し、塩化ナトリウム溶液G、イソプロパノール（関東化学社製）6.00kg、ノニオン界面活性剤溶液Hをこの順に添加した。その後、10分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85℃まで60分で昇温し、85±2℃にて0.5～3時間加熱攪拌して塩析／融着させながら粒径成長させた。次に純水2.1リットルを添加して粒径成長を停止させ、融着粒子分散液を作製した。

【0190】温度センサー、冷却管、粒径および形状の*

| トナー No. | 形状係数 1.2～1.6の トナー粒子 の割合(%) | トナー粒子の 形状係数の 変動係数(%) | 角がない トナー粒子 の割合(%) | トナー粒子 の個数 平均粒径 (μm) | トナー 粒子の 個数変動 係数 | $M(m_1+m_2)$ (%) |
|------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------|---|--------------------------|---------------------|
| 1 | 68.3 | 15.2 | 88 | 5.6 | 25.9 | 80.7 |
| 2 | 73.2 | 12.2 | 94 | 5.7 | 20.7 | 82.3 |
| 3 | 65.1 | 14.8 | 52 | 5.4 | 26.6 | 71.4 |
| 4 | 63.4 | 15.7 | 51 | 5.3 | 26.1 | 70.5 |
| 5 | 67.7 | 16.8 | 53 | 5.6 | 26.5 | 72.4 |
| 6 | 68.2 | 16.9 | 88 | 5.7 | 22.0 | 79.8 |
| 7 | 67.7 | 15.2 | 46 | 5.6 | 25.9 | 80.7 |
| 8 | 74.1 | 12.4 | 89 | 5.7 | 27.8 | 71.6 |
| 9 | 65.1 | 15.0 | 51 | 5.6 | 25.6 | 67.4 |
| 10 | 60.2 | 17.2 | 53 | 5.7 | 25.8 | 70.5 |
| 11 | 66.1 | 16.9 | 42 | 5.7 | 22.0 | 79.8 |
| 12 | 65.1 | 17.7 | 55 | 5.5 | 26.7 | 71.0 |
| 13 | 67.7 | 16.8 | 53 | 5.6 | 26.2 | 68.2 |
| 14 | 62.1 | 15.1 | 40 | 7.7 | 26.0 | 68.2 |
| 15 | 62.5 | 17.2 | 53 | 8.2 | 25.8 | 67.8 |
| 16 | 60.5 | 17.8 | 42 | 5.7 | 26.2 | 68.3 |
| 17 | 61.5 | 18.0 | 44 | 8.8 | 28.4 | 65.3 |

【0193】〔現像剤の製造〕トナー1～17の各々10質量部と、スチレン-メタクリレート共重合体で被覆した45 μm フェライトキャリア100質量部とを混合することにより、評価用の現像剤1～17を製造した。

【0194】評価

32

*モニタリング装置を付けた5リットルの反応容器（図8に示した構成の反応装置、交差角 α は20°）に、上記で作製した融着粒子分散液5.0kgを入れ、液温度85℃±2℃にて、0.5～15時間加熱攪拌して形状制御した。その後、40℃以下に冷却し攪拌を停止した。次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、目開き45 μm の篩いで濾過し、この濾液を会合液とする。ついで、ヌッチェを用いて、会合液よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。この非球形状粒子をフラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して乳化重合会合法によるトナーを得た。

【0191】前記塩析／融着段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数を任意に調整して、表1に示す形状特性および粒度分布特性を有するトナー粒子からなるトナー1～17を得た。

【0192】

〔表1〕

上記感光体1～6と現像剤1～17を表2のように組み合わせ、評価機としてコニカ社製デジタル複写機Konica「Siti os 7075」（コロナ帯電、レーザ露光、反転現像、静電転写、爪分離、ブレードクリーニング、クリーニング補助ブラシローラー採用プロセスを

(18)

33

有し、プリント速度75枚/min)を用い評価した。クリーニング性及び画像評価は、画素率が7%の文字画像、人物顔写真、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像をA4中性紙に複写して行った。複写条件は最も厳しいと思われる高温高湿環境(30℃、80%RH)にて連続20万枚コピーを行いハーフトーン、ベタ白画像、ベタ黒画像を評価した。但し、コピー開始前に、感光体表面にセッティングパウダーをまぶし、感光体とクリーニングブレードをなじませた後20万枚のコピーを行った。評価項目及び評価基準を下記に示す。

【0195】

【表2】

| 組み合わせ No. | 感光体 No. | 感光体円筒度 (μm) | 現像剤 No. (トナーNo.) |
|--------------|------------|-----------------------------|---------------------|
| 1 | 4 | 15 | 1(1) |
| 2 | 4 | 15 | 2(2) |
| 3 | 4 | 15 | 3(3) |
| 4 | 4 | 15 | 4(4) |
| 5 | 4 | 15 | 5(5) |
| 6 | 4 | 15 | 6(6) |
| 7 | 4 | 15 | 7(7) |
| 8 | 4 | 15 | 8(8) |
| 9 | 4 | 15 | 9(9) |
| 10 | 4 | 15 | 10(10) |
| 11 | 4 | 15 | 11(11) |
| 12 | 4 | 15 | 12(12) |
| 13 | 4 | 15 | 13(13) |
| 14 | 4 | 15 | 14(14) |
| 15 | 4 | 15 | 15(15) |
| 16 | 4 | 15 | 16(16) |
| 17 | 4 | 15 | 17(17) |
| 18 | 1 | 35 | 2(2) |
| 19 | 2 | 29 | 2(2) |
| 20 | 3 | 30 | 2(2) |
| 21 | 5 | 26 | 2(2) |
| 22 | 6 | 43 | 2(2) |

【0196】評価項目及び評価基準

画像濃度(マクベス社製RD-918を使用して測定。紙の反射濃度を「0」とした相対反射濃度で測定した。初期と20万コピー後の両方で評価)

◎:初期と20万コピー後の両方共1.2以上:良好
○:初期と20万コピー後の両方共1.0以上:実用上問題ないレベル

×:初期と20万コピー後の少なくとも一方が1.0未満:実用上問題となるレベル

カブリ:ベタ白画像濃度で判定

マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて、印字されていないコピー用紙(白紙)の濃度を20カ所、絶対画像濃度で測定し、その平均値を白紙濃度とする。次に、画像形成がなされた評価用紙の白地部分を同様に20カ所、絶対画像濃度で測定し、その平均濃度から前記

34

白紙濃度を引いた値をカブリ濃度として評価した。

【0197】◎:初期と20万コピー後の両方共0.005以下(良好)

○:初期と20万コピー後の両方共0.01以下(実用上問題ないレベル)

×:初期と20万コピー後の少なくとも一方が0.01より大(明らかに、実用上問題あり)

解像度(文字画像の判別容易性で判定)

◎:初期と20万コピー後の解像度に差がない

○:ハーフトーン画像で20万コピー後の解像度に軽微な低下有り

×:20万コピー後の解像度に顕著な低下有り

ハーフトーンムラ:20万枚コピー終了後、ハーフトーン画像(濃度0.2近辺の均一画像)の濃度差(ΔHD =最大濃度-最小濃度)で判定

マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて、印字されていないコピー用紙(白紙)の濃度を20カ所、絶対画像濃度で測定し、その平均値を白紙濃度とする。次に、上記ハーフトーン画像部を同様に20カ所、絶対画像濃度で測定し、その最大濃度-最小濃度を ΔHD として評価した。

【0198】

◎:0.05以下(良好)

○:0.05より大で0.1未満(実用上問題ないレベル)

×:0.1以上(実用上問題あり)

トナー転写率

下記式により転写率(%)を求めた。但し、転写率を求める際には、クリーニングユニットから回収されたトナーは現像器に戻さず、袋に取った。

【0199】転写率(%)= $\{1 - (\text{回収トナーの質量} / \text{消費トナーの質量})\} \times 100$

クリーニング性(1.0万及び20万コピー終了後にA3紙に連続10枚複写を行い、ベタ白部でのクリーニング不良の発生の有無で判定)

◎:20万枚までトナーのすり抜け発生なし

○:10万枚までトナーのすり抜け発生なし

×:10万枚未満でトナーのすり抜け発生

その他評価条件

尚、上記7075を用いたその他の評価条件は下記の条件に設定した。

【0200】帯電条件

帯電器;スコロトン帯電器、初期帯電電位を-750V

露光条件

露光部電位を-50Vにする露光量に設定。

【0201】現像条件

DCバイアス;-550V

現像剤は、フェライトをコアとして絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアとスチレンアクリル系樹脂を主材料

(19)

35

としてカーボンブラック等の着色剤と荷電制御剤と本発明の低分子量ポリオレフィンからなる着色粒子に、シリカ、酸化チタン等を外添したトナーの現像剤を使用した。

【0202】転写条件
転写極；コロナ帯電方式
クリーニング条件

36

* クリーニング部に硬度70°、反発弾性65%、厚さ2 (mm)、自由長9mmのクリーニングブレードをカウンター方向に線圧18 (N/m) となるように重り荷重方式で当接した。

【0203】評価結果を表3に示した。

【0204】

* 【表3】

| 組み合わせ No. | 画像 濃度 | カブリ | 解像度 | クリーニング性 | ハーフ トーンムラ | トナー 転写率 (%) | 備 考 |
|--------------|----------|-----|-----|---------|--------------|-------------------|------|
| 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 92 | 本発明内 |
| 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 94 | 本発明内 |
| 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 91 | 本発明内 |
| 4 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 91 | 本発明内 |
| 5 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 88 | 本発明内 |
| 6 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 88 | 本発明内 |
| 7 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 87 | 本発明内 |
| 8 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 84 | 本発明内 |
| 9 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 85 | 本発明内 |
| 10 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 83 | 本発明内 |
| 11 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | 82 | 本発明内 |
| 12 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 82 | 本発明内 |
| 13 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | 81 | 本発明内 |
| 14 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | 81 | 本発明内 |
| 15 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | 81 | 本発明内 |
| 16 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | 80 | 本発明内 |
| 17 | ○ | ◎ | × | × | × | 74 | 本発明外 |
| 18 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | 85 | 本発明内 |
| 19 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 92 | 本発明内 |
| 20 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 89 | 本発明内 |
| 21 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 92 | 本発明内 |
| 22 | ○ | ◎ | ○ | × | × | 78 | 本発明外 |

【0205】表3から明らかなように、本発明の円筒度5～40μmの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を下記の①～⑤の何れか1つの特性を有するトナーを用いた現像剤で現像した組み合わせNo. 1～16及びNo. 18～21はこの条件を満たさない組み合わせNo. 17、22に比し、画像濃度、解像度、クリーニング性、ハーフトーンムラ、トナー転写率等の特性が優れている。特に下記の①～⑤の全ての条件を満たした組み合わせNo. 1～3、18～21は最も優れた評価結果を達成している。

- ①トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、
- ②トナー粒子の形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65%以上、
- ③角がないトナー粒子の割合が50%以上、
- ④トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下、
- ⑤トナー粒子の粒径をD (μm) とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムに

における最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m₁)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m₂)との和(M)が70%以上である。

【0206】

【発明の効果】上記の実施例から明らかなように、本発明の条件を満たした画像形成方法は、トナーのクリーニング性に優れ、画像ムラのない、鮮鋭な電子写真画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電子写真感光体の概略正面図である。

【図2】本発明にかかる円筒状基体の製造工程について説明するために(a)、(b)の工程順に示したものである。

【図3】(a)は保持部材の斜視図である。(b)は保持部材の圧力可変手段を示す断面図である。

【図4】円筒状基体の外側表面に感光層を塗布形成した図である。

(20)

37

【図5】本発明の画像形成装置の一例の断面図である。

【図6】基体外部把持のインロー加工の例である。

【図7】(a)は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

【図8】重合トナー反応装置の一例を示す斜視図である。

【図9】重合トナー反応装置の一例を示す断面図である。

【図10】攪拌翼の形状の具体例を示す概略図である。 10

【符号の説明】

3 保持部材

4 圧力可変手段

4-1 テーバーの付いた中心棒

10 電子写真感光体

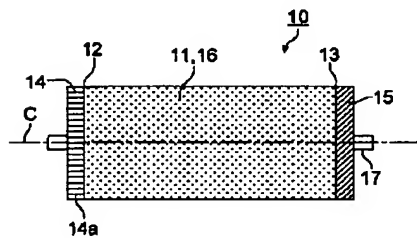
11 円筒状基体

12a, 13a 薄肉部 (インロー加工部)

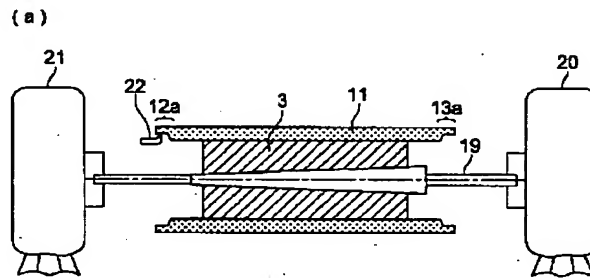
14, 15 フランジ

16 感光層

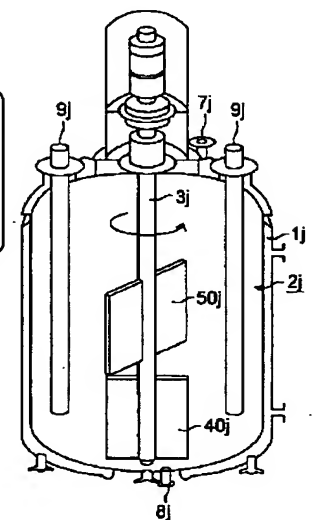
【図1】



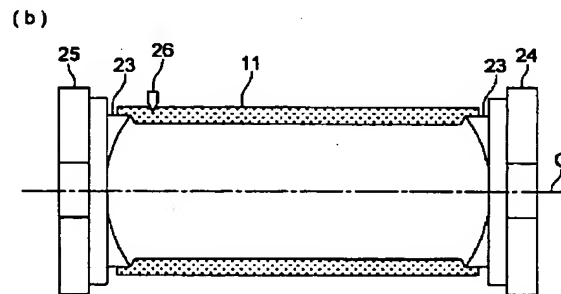
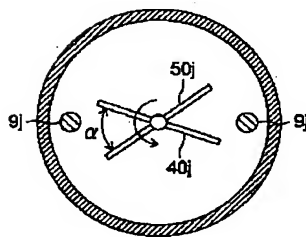
【図2】



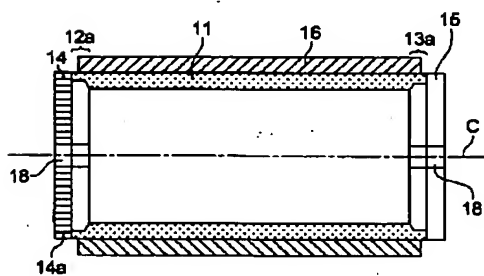
【図8】



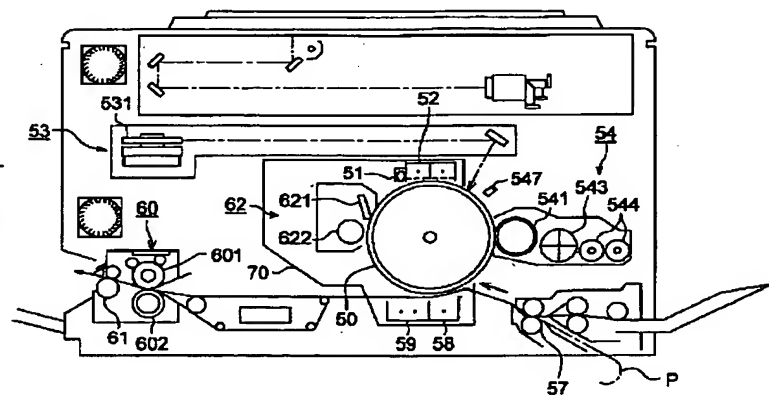
【図9】



【図4】

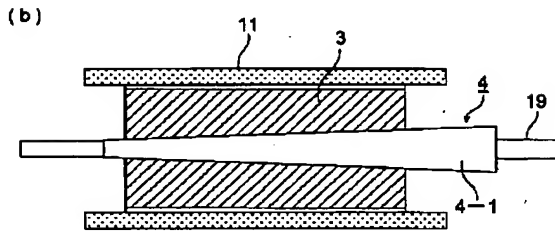
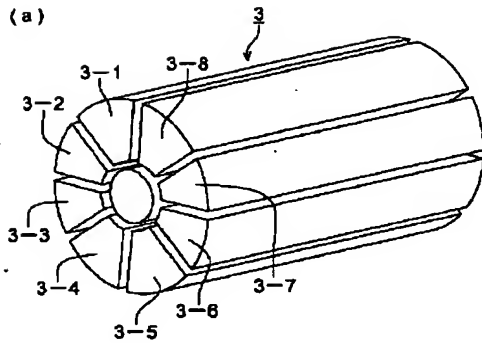


【図5】



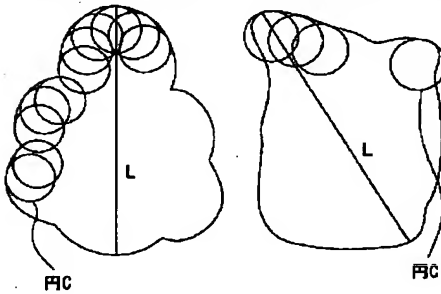
(21)

【図3】

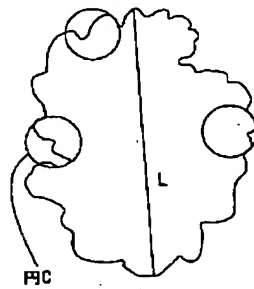


【図7】

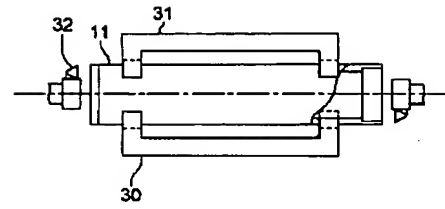
(a) 角がないトナー粒子 (b) 角があるトナー粒子



(c) 角があるトナー粒子



【図6】



【図10】

